

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公表

⑫ 公表特許公報(A)

昭63-500389

⑬ 公表 昭和63年(1988)2月12日

⑭ Int. Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

審査請求 未請求

予備審査請求 未請求

部門(区分) 3(4)

C 22 B 5/04
21/04
34/10
34/36
60/027325-4K
7128-4K
6554-4K
6554-4K
6554-4K

(全 7 頁)

⑯ 発明の名称 化学的方法

⑰ 特 願 昭60-502313

⑱ 出 願 昭60(1985)5月27日

⑲ 翻訳文提出日 昭62(1987)1月26日

⑳ 国際出願 PCT/AU85/00113

㉑ 国際公開番号 WO86/07097

㉒ 国際公開日 昭61(1986)12月4日

⑳ 発 明 者 マーティン、ウィリアム、レジ オーストラリア国、ビクトリア 3984 コクネラ、カスパート ス
ナルド、バルマー トリート 48

㉑ 出 願 人 マーティン、ウィリアム、レジ オーストラリア国、ビクトリア 3984 コクネラ、カスパート ス
ナルド、バルマー トリート 48

㉒ 代 理 人 弁理士 青木 朗 外5名

㉓ 指 定 国 DE, GB, JP, US

特 許 (内容に変更なし)
請 求 の 範 囲

1. 液体金属還元剤で還元できる化合物の形で存在できる金属から成る群から選択された所望金属を得る方法であって、実質的に密な形の該所望金属のそのような化合物を液体金属還元剤と接触させることによって該所望金属を得る工程を含んで成る反応を含んで成る所望金属を得る方法。

2. 前記化合物が共有結合性ハロゲン化物である請求の範囲第1項記載の方法。

3. 前記所望金属が、チタン、アルミニウム、鉄、マンガン、ハフニウム、ジルコニウム、タンタル、バナジウム、ウラニウム、およびタングステンから成る群から選択される請求の範囲第1項記載の方法。

4. チタン、アルミニウム、鉄、マンガン、ハフニウム、ジルコニウム、タンタル、バナジウム、ウラニウム、およびタングステンから成る群から選択された所望金属を得る方法であって、実質的に密な状態の該所望金属のハロゲン化物を液体金属還元剤と接触させることによって該所望金属を得る工程を含んで成る反応を含んで成る所望金属を得る方法。

5. 前記所望金属がチタンである請求の範囲第4項記載の方法。

6. 前記所望金属がアルミニウムである請求の範囲第4項記載の方法。

7. 前記ハロゲン化物が無水ハロゲン化物である請求の範囲第4項記載の方法。

8. 前記ハロゲン化物が液相である請求の範囲第4項記載の方法。

9. 前記ハロゲン化物が溶液である請求の範囲第8項記載の方法。

10. 前記ハロゲン化物が懸濁状態にある請求の範囲第8項記載の方法。

11. 前記ハロゲン化物が液化された状態である請求の範囲第8項記載の方法。

12. 前記ハロゲン化物が固体状である請求の範囲第4項記載の方法。

13. 前記液体金属還元剤が、第1族金属から成る群から選択された金属を、または第1族金属を含む混合物を、含んで成る請求の範囲第1項から第12項までのいずれか1項に記載の方法。

14. 前記液体金属還元剤がナトリウムおよびカリウムの合金の混合物である請求の範囲第13項記載の方法。

15. 前記液体金属還元剤の添加合金がカルシウムとマグネシウムのうち少なくとも1種を含む請求の範囲第13項記載の方法。

16. 前記反応が実質的に無水条件下で行なわれる請求の範囲第1項から第15項までのいずれか1項

に記載の方法。

17. 前記反応が、前記ハロゲン化合物と前記液体金属還元剤とが液化された状態に維持されるような温度と圧力で行なわれる請求の範囲第4項記載の方法。

18. 前記反応が、関係する圧力下での前記ハロゲン化合物の沸点または昇華点よりも高くない温度で行なわれる請求の範囲第17項記載の方法。

19. 前記反応が、前記液体金属還元剤の固体状態副生ハロゲン化合物が形成されるような温度で行なわれる請求の範囲第17項記載の方法。

20. 前記反応が、実質的に無酸素の状態で行なわれる請求の範囲第1項から第19項までのいずれか1項に記載の方法。

21. 反応容器中で行なわれ、且つ前記液体金属還元剤の少なくとも一部分を該反応容器と反応生成物除去ステーションとの間を循環させることによって該反応容器から反応生成物を運び去る請求の範囲第1項から第20項までのいずれか1項に記載の方法。

22. 前記液体金属還元剤が化学量論的に過剰に存在する請求の範囲第1項から第21項までのいずれか1項に記載の方法。

23. 前記反応が不活性な雰囲気下で行なわれる請求の範囲第1項から第22項までのいずれか1項に記載の方法。

特許(内容に変更なし) 明 細 書 化 学 的 方 法

本発明は化学的方法に関する。他の観点においては、本発明は、液体状態の反応性金属を含む化学的方法であって、他の反応体、一般的には共有結合性ハロゲン化合物、が密な(凝縮した)相の状態、すなわち気体状の相でない状態に存在するような温度・圧力で行なわれる化学的方法に関する。

本発明者は、反応体の1つが適当な金属または適当な金属混合物である化学的方法においては、液体状態において、該液体金属を化学量論的に相当過剰に使用することによって、本質的且つ予期しない利点が生ずることを見出した。特に、本発明は、液体状態にある金属が発揮する極めて高い熱伝達能力を利用する。

本発明は、液体金属還元剤で還元できる化合物の形で存在できる金属から成る群から選択された所望金属を得る方法であって、実質的に密な(凝縮した(compact))形の該所望金属のそのような化合物を液体金属還元剤と接触させることによって該所望金属を得る工程を含んで成る反応を含んで成る方法を提供する。

24. 生成する該所望金属は前記液体金属還元剤によって該反応から除去され、その後該液体金属還元剤の副生ハロゲン化合物と該液体金属還元剤とから分離される請求の範囲第4項記載の方法。

25. 前記反応が、前記ハロゲン化合物の液化によって、およびもし必要ならば前記液体金属還元剤の固体状態物質の液化によって開始する請求の範囲第1項から第24項までのいずれか1項に記載の方法。

26. 前記液体金属還元剤の副生ハロゲン化合物に対する液体金属ナトリウムの向流を流すことによって、塩化カリウムから金属カリウムを再生する工程を含んで成る請求の範囲第14項記載の方法。

27. 実施例のいずれか1つを参照して、本明細書中に実質的に記載されている金属を製造する方法。

28. 本願の明細書および/または請求の範囲で個々にまたは集合的に参照されまたは示されている製品、物品、部品、要素、工程段階、特徴点、方法、処理工程、化合物、および組成物、およびこれら2つ以上の組み合わせの各々と全部。

望ましくは、該化合物は共有結合性ハロゲン化合物である。

望ましくは、該所望金属は、チタン、アルミニウム、鉄、マンガン、ハフニウム、ジルコニウム、タンタル、バナジウム、ウラニウム、およびタングステンから成る群から選択される。

特に望ましい態様において、本発明は、チタン、アルミニウム、鉄、マンガン、ハフニウム、ジルコニウム、タンタル、バナジウム、ウラニウム、およびタングステンから成る群から選択された所望金属を得る方法であって、実質的に密な状態の該所望金属のハロゲン化合物を液体金属還元剤と接触させることによって該所望金属を得る工程を含んで成る反応を含んで成る方法を提供する。

本発明を、ルチルのような鉱石から直接精錬される四塩化チタンからのチタンの回収に適用すると特に利点が大い。

今日、宇宙研究や高速航空機等の分野において、高純度チタンは戦略物質である。チタンが高価、特に500℃を超える温度で反応性が高く、且つ酸素との間では特に反応性が高いので、従来法による製造は高価である。

本発明は、不純物特に酸素を含まないことが要求される鉄・チタン合金およびチタン・鉄・マンガン

合金のような合金を準備することを意図して行なった。これらのような合金は水素を水素化合物の形で貯蔵するために使用され、貯蔵可能な水素量は酸素汚染量に反比例する。

上に引用した水素貯蔵合金は、内燃機関の燃料用として、および完全に可逆的な反応熱を介するエネルギーの貯蔵用として、満足できる水素源を提供できる。

酸素は大気中や水中のいたる所に存在し、ほんの数ppmあれば高純度金属チタンおよびここに記載したタイプの合金の性質に悪影響を与える。結局、酸素を含有しない状態で金属チタンを製造するには極めて特殊な技術が必要である。

「商業的に純粋な」チタンの場合、存在する不純物酸素を銅の場合の炭素のように利用して、化学プラントのような耐食用途のための外圍温度条件での剛性を増していることが認識されている。

共有結合性チタンハロゲン化合物、特に塩化物が特殊な性質を有するので、かなり簡単に且つ連続プラント内でこれらの化合物から完全に酸素を除去することが可能である。しかしハロゲン化合物から金属チタンを回収するための従来法では、凝固した溶融体からの「スポンジ」の回収によって発生する空気および/または水分によって必ず表面の汚染が起き

る。〔表面積/体積〕比が小さい粗く結晶した材料のみが高純度金属として使用できる。細かいチタンは表面に多量の水分および/または空気を吸収しており、その量は、電気アークを維持するための最小圧力のアルゴン下で行なわれる後続の溶解によって得られる金属インゴットの酸素量が、高純度金属用としては受容できないほど多量である。更に、細かいチタン粉末は一般に自燃性であり、不活性雰囲気中で取扱わなければならない。

本発明は他の前記金属を得るためにも適用でき、それらのうち特に経済的に重要な金属はアルミニウムである。しかし、無水のハロゲン化合物を得るには十分な注意が必要であり、ハロゲン化合物を液体状態とすることが望ましい。

ハロゲン化合物の多くは液相状態にすることができ、もし液相が平常状態でなければ熱および/または圧力によって液化することができ、また、パラフィンのような不活性な溶媒中にハロゲン化合物を溶解させること、あるいは液体中に懸濁させること、あるいは塩化鉄および四塩化チタンのような反応性の溶媒を使用することも可能である。

しかし、実験によれば、固体状態のハロゲン化合物でも反応が起こることが分かっている。

望ましくは、該液体金属還元剤は第1族金属から

成る群から選択された金属を、または第1族金属を含む混合物を、含んで成る。

望ましくは、該液体金属還元剤はナトリウムおよびカリウムの合金の混合物である。

前記液体金属還元剤はカルシウムおよびマグネシウムの少なくとも一つを含有してよい。

該反応は、関係する圧力下でのハロゲン化合物の沸点または昇華点よりも高くない温度で行なうことが望ましい。

該反応は、該液体金属還元剤の固体状態生ハロゲン化合物(副生物としてのハロゲン化合物)が形成されるような温度で行なうことが望ましい。

該反応は発熱性が大である。NaK合金を、それと同量の反応体の存在下で冷却せずに使用すると、発生する熱によって反応が「暴走」してその結果爆発が起こる。本発明においては、液体金属還元剤を相当過剰に使用することによって、この熱を外部のシンクに伝達するので、上記のようなことは起きない。液体金属還元剤の過剰分は反応を促進するように平衡を移動させるだけでなく、液体金属還元剤の一部が反応して非金属化する一方で、過剰分は、熱が発生する実際の反応帯において、その場で、強力な還元体として作用し且つ効率の高い熱伝達媒体としても作用する。これらの条件下で、適切な反応器

の温度で操業すれば十分に還元された所望金属が高い収率で得られる。その理由の一つは、所望金属のハロゲン化合物の共有結合が一担破れると、電気的な陽性が極めて高い液体金属還元剤が、搬送体および熱伝達媒体としてだけでなく、電子の伝導によって、無拘束な電子源としても作用することである。所望金属への実質的に完全な還元が起きる。望ましくない金属カタオンへの還元が少し起きているということとは認められなかった。過剰の液体金属還元剤を、分散状の蒸気ではなく、密な相と密接に接触させて使用させる点が、低級ハロゲン化合物への部分的な還元によって低温では所望金属の収率が低い従来法に対する本発明法の利点である。

もし望むならば、該液体金属還元剤を冷却スチーンへ循環させて反応の熱を除去することもできるが、一般的には液体金属還元剤の熱伝導によって熱が効果的に反応容器の壁まで送られて壁を介して除去される。

たとえば一例として、少なくとも該液体金属還元剤の一部を反応容器と反応生成物除去スチーンとの間を循環させることによって前記反応容器から反応生成物を運び去る。

望ましくは、該液体金属還元剤が化学量論的に過剰に存在する。

望ましくは、生成する該所望金属は液体金属還元剤によって該反応から除去され、その後該液体金属還元剤の副生ハロゲン化合物と該液体金属還元剤とから分離される。

本発明の方法を行なう操作圧力は望ましくはアルゴン等の希ガスによって維持すべきであり、その時に経済的に選択する。

本発明の方法は連続的に行なってもよく、そのように場合には過剰の液体金属を搬送体として反応生成物を低温で反応容器から除去して適当なフィルター、スクリーン、アカンテーション容器および/または遠心分離装置あるいは蒸留装置へ搬送することができる。液体金属還元剤と反応生成物との液状スラリーは流動性があり公知手段によってポンプで移動され得る。

生成物塩（塩化ナトリウムおよび/または塩化カリウム）は遠心分離によってそれよりもはるかに重い所望金属粉末と分離されることができ、過剰のナトリウム・カリウム(NaK)合金はこれらから遠心分離または濾過されることができる。最終的に残留NaK合金は高真空中でチタン粉末から、もし望むならば粒度調整後に、高圧ループ(loop)で蒸発させられる。

一般的には、液体金属還元剤ハロゲン化合物は多分

反応開始の種として作用するから、再使用される液体金属還元剤から液体金属還元剤ハロゲン化合物を除去することは本質的な事ではないと考えられる。

所望金属から微量の液体金属還元剤を除去するには無水アンモニアが有用であろう。

望ましくは、該反応は、該ハロゲン化合物の液化によって、およびもし必要ならば該液体金属還元剤の固体状先駆物質の液化によって開始する。

該液体金属還元剤の副生ハロゲン化合物に対向する液体金属ナトリウムの向流を設けることによって、塩化カリウムから金属カリウムを再生することができる。

高純度の密な（凝縮した）金属を生成するためには、本発明の方法によって生成される粉末は電子ビーム法によって直接に溶解されることが望ましく、このようにすれば水で洗浄されたあるいは既に空気中にさらされた金属粉末上で電気アークを使用する際に発生する汚染が防止される。電気アークは、存在するガスをイオン化する量が電力少ないものでなくてはならず、また高圧の表面から全てのガスを剥ぎ取る超高真空中では作動しない。従来のアークを使用する方法においてはアルゴンおよびヘリウムの雰囲気は採用されているが、不可避的な総体圧力が水洗された金属粉末からの空気および水分の良好な剥ぎ

取りを妨げる。

電子ビーム溶解法は稀な且つ汚染され得る金属の技術分野、たとえばチタン、ハフニウム、ジルコニウム、タンタル、およびタンダスタンの技術分野において一般的に望ましい凝縮化（密にする）手段になってきている。

そこで、本発明の望ましい実施態様においては、残留NaK合金を蒸発除去した金属粉末を、空気や水分に全く曝さずに直接に溶解電子ビーム中に供給する。その場合には粉末粒子の寸法が小さい方が有利である。エレクトロスラグ溶解法も適用できる。

もう一つの実施態様においては、高圧ループ(loop)中で適当に調整された粉末を外周環境中に放出して、粉末冶金用あるいは水素化合物として水素貯蔵用に従来の方法で取扱う。アルコールまたはケトンで処理すると自然性の問題が減少あるいは場合によっては解消する。

液体ナトリウムは溶融カリウム塩からカリウムを還元するので（逆に水性媒体中の場合を比較参照）、カリウムを系の中にじ込めて保つのは困難ではない。本発明の一つの望ましい実施態様においては、チタンを連続的に製造するために、電解還元セル(cell)からの液体金属Naを、流出するNaClとKClとの混合物の流れに対向する向流として工程内に導

入する。この向流との接触は、十分な熱と物質移動の場を与えるので、Kを系内に保ち且つ熱を保持する。

工程に供給されるものを $TiCl_4$ および金属Naのみとすれば、生成物は金属TiおよびNaClであり、このNaClを直接に電解セルへ再循環させることができ、次に該セルからの Cl_2 を $TiCl_4$ の連続製造プラントで使用するかあるいは $TiCl_4$ とたとえばルチルおよび炭素のようなチタン原料のプラント立地場所での流通価値に従って販売する。

経済的な理由から、Naは使用される場所で溶解される。その方が連続電解セルに再循環させるよりもよい。つまり、Kを系内に保持しておくという一般的原则を崩さないで、製造経費上見合わないようなコストになることは本質的にない。このことは $TiCl_4$ とNaを原料として投入して $Ti + NaCl$ を生成させる基本的な製造工程に固有の特徴である。

実施例 1

非常に過剰な量のNaK合金との反応によって、 $TiCl_4$ から金属チタンを回収した。

使用した装置は、系を10 mmHg未満にまで減圧する手段、不活性なガス供給、およびNaKに対して不活性な熱伝導媒体で反応物を外部から加熱および冷却する手段を含む。反応の混合状況ははっきりと見

えるように、反応器はパイレックスガラス製のものを使用した。外界から全体的に隔離した攪拌装置を反応器内に組み込み、不活性なガス中あるいは真空中での攪拌中に試料採取する手段を設けた。操作中の安全には最も留意した。

攪拌装置は調節可能とし、その材質としては、チタンをチタン塩化物から準備するための不活性な反応容器材料として知られているNiの管を用いた。自動放流の作用が重要なので、攪拌装置にはニッケルとチタンの両方のプロペラのための設備を設けた。

反応器をパイレックスガラスで作り、その周りにパイレックスガラスのジャケットを設け、ジャケットの中を高引火点・低粘性の油をポンプで流して反応体を加熱または冷却した。ジャケットは、特にその底部は、容器壁での高い熱伝達速度を維持するように設計した。反応器の内側では、攪拌された液体NaK合金自体が優れた熱伝達媒体となる。容器の片側には $TiCl_4$ を收容するピュレットへの接続部を、もう一方の側にはマーキュリーレート(mercury rate)への排出口を設けた。試料採取用グローブも設けた。

冷却系の中には、反応器を囲むガラスジャケットからの油の出口部分に、熱電対を接続した。マーキュリーレートは系で生ずる圧力変動を外界へ排出

し且つ系の高真空を維持する。

保護ガスとしては、一般のチタンの準備の場合のように、アルゴンガスを使用した。塩素を使用するための設備も系の中に設けた。使用したアルゴンは商業的高純度であり、排気後の導入前にこのアルゴン中の微量の水蒸気と酸素を除去した。使用した四塩化チタンは試薬級のもので、これを使用前に塩素雰囲気中で蒸留し、沸騰範囲133~136℃のものを収集した。

60/40 mol% NaKのナトリウム・カリウム合金を準備した。この合金の30g(1020ミリモル)をアルゴンガス保護下でNo.3ポーラスフィルターを通して反応器に導入し、上記四塩化チタンを反応器との接続部を有するピュレット内に配置した。

攪拌装置を作動させてから2.00ml(18ミリモル)の $TiCl_4$ をNaK合金に加えた。反応中の混合体を強く攪拌した。NaK合金の最上層部分が黒っぽくなり、そして明瞭に金色、青、ピンク、および緑と広い範囲の色を呈した。次に、更に1.20ml(11ミリモル)の $TiCl_4$ を加えると再び多くの色を呈し加えてから70秒後に光が輝いて、レコーダーは冷却媒体の温度が25℃から0.8℃だけ急上昇したことを示した。このときに装置内には液体金属と相互

に混合し合った暗灰色の物質が見えた。過剰液体金属の粘性がかなり増加したことが明らかに認められた。

残留する $TiCl_4$ を除去するために系全体を排気した(後に行なったコールドトラップウォッシング[cold trap washing]でのテストでは残留分は認められなかった)。生成物の分析を助けるために25mlのエタノールを2ロット(各436ミリモル)を加えて合金を破壊した。

合金が全て破壊されたときに、反応器内に挿入されている試料採取グローブに吸引をかけて、できるだけ多量の材料をフィルター中に吸い入れた。固形分をフィルター採取しエタノールで洗浄してから真空中で乾燥した。該反応器にはもっと細かい固形物も多量に含まれており、やはり収集してエタノールで洗浄したが、前記の粗い固形物とは分離しておいた。これら2種類の試料を高圧水で抽出し、乾燥した後の非水溶性物質の質量は1.53gで、その内、粗粒分が1.12g、細粒分が0.41gであった。

金属学的な試験は、上記処理後の両試料が非自燃性のチタンを含んで成ることを示した。

試験のために、両試料を高圧の希硫酸中に溶解しアンモニアで沈殿させ、燃焼させて TiO_2 とした。収率は理論値と一致した。

実施例 II

実施例 I と同一の方法で、ただし $TiCl_4$ の代りに $AlCl_3$ を用いて行なった。

金属アルミニウムが生成した。ただし、収率が低く且つ反応時間は長かった。恐らくその理由は、 $AlCl_3$ が処理工程中ずっと固相状態であったことにある。使用した装置では、実際の低圧下で $AlCl_3$ を液化するのに必要な圧力を保つことができなかったからである。

実施例 III

実施例 II を行なったことによって、本発明の方法をアルミニウムに適用できることが明らかになった。そこで、収率を向上させるために、密封した耐圧容器中で処理工程を行なうことによって $AlCl_3$ の液化を確保するようにした。

30gの60/40 mol% NaKのナトリウム・カリウム合金を不活性雰囲気下で耐圧容器中に装入し、10gの新たに準備した乾燥 $AlCl_3$ をやはり不活性雰囲気下で該耐圧容器中に装入した。

耐圧容器を密封し、300℃に加熱して15分間その温度に保持した。

冷却した後、不活性雰囲気下で耐圧容器の密封を解き、NaK合金を破壊し、生成金属を実施例 I と同様に抽出した。

手続補正書(方式)

昭和62年8月24日

特許庁長官 小川 邦夫 殿

1. 事件の表示

PCT/AU85/00113

2. 発明の名称

化学的方法

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

名称 ザ ユニバーシティ オブ メルボルン

4. 代理人

住所 〒105 東京都港区虎ノ門一丁目8番10号

静光虎ノ門ビル 電話 504-0721

氏名 弁理士(6579) 青木 朗

(外5名)

5. 補正命令の日付

昭和62年8月25日(発送日)



6. 補正の対象

(1) 特許法第184条の5第1項の規定による書面の「発明の名称」の欄

(2) 特許法第184条の5第1項の規定による書面の「特許出願人の代表者」の欄

(3) 明細書及び請求の範囲の翻訳文

(4) 委任状

7. 補正の内容

(1)(2)(4) 別紙の通り

(3) 明細書及び請求の範囲の翻訳文の浄書
(内容に変更なし)

8. 添付書類の目録

(1) 訂正した特許法第184条の

5第1項の規定による書面

1通

(2) 明細書及び請求の範囲の翻訳文

各1通

(3) 委任状及びその翻訳文

各1通

国際調査報告

PCT/AU 85/00113																																													
Int. Cl. C22 34/12, 5/04, 21/04																																													
IPC C22																																													
AU: IPC as above																																													
<table border="1"> <thead> <tr> <th>Category</th> <th>Number of Documents</th> <th>Priority Documents</th> <th>References in Documents</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>X</td> <td>AU, 2209/51 (155702) (TITAN COMPANY) 5 July 1961 (05.07.51)</td> <td></td> <td>(1-5, 7, 12, 13, 20, 21-24)</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>AU, 4415/51 (152033) (TITAN COMPANY) 11 October 1951 (11.10.51)</td> <td></td> <td>(1-5, 7, 12, 13, 18, 19, 20, 22-24)</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>AU, 14243/52 (162433) (ICI) 22 January 1953 (22.01.53)</td> <td></td> <td>(1-5, 7, 8, 12, 13, 18-19, 20, 22, 23)</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>US, 3951547 (CARDWELL et al) 20 April 1976 (20.04.76)</td> <td></td> <td>(1-4, 8, 12, 13, 20, 22, 23)</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>US, 4105192 (ISHIMATSU et al) 8 August 1978 (08.08.78)</td> <td></td> <td>(1-4, 7, 8, 13, 14, 16-18)</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>AU, 13626/65 (218185) (PETER SPEMCE & SONS) 24 May 1966 (24.05.66)</td> <td></td> <td>(1-5, 7, 8, 12, 13, 16, 17, 20, 22, 23)</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>AU, 25334/57 (219603) (SHELTON) 26 September 1957 (26.09.57)</td> <td></td> <td>(1-5, 7, 8, 11, 13-18, 20-24)</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>AU, 25003/54 (164613) (NRDC) 15 April 1954 (15.04.54)</td> <td></td> <td>(1-5, 7, 8, 11-24)</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>AU, 26401/54 (167668) (NATIONAL LEAD COMPANY) 10 June 1954 (10.06.54)</td> <td></td> <td>(1-5, 7, 8, 12, 13, 16-24)</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>AU, 16391/56 (212759) (UNION CARBIDE AND CARSON CORP) 15 November 1956 (15.11.56)</td> <td></td> <td>(2-8, 11, 12, 13)</td> </tr> </tbody> </table>		Category	Number of Documents	Priority Documents	References in Documents	X	AU, 2209/51 (155702) (TITAN COMPANY) 5 July 1961 (05.07.51)		(1-5, 7, 12, 13, 20, 21-24)	X	AU, 4415/51 (152033) (TITAN COMPANY) 11 October 1951 (11.10.51)		(1-5, 7, 12, 13, 18, 19, 20, 22-24)	X	AU, 14243/52 (162433) (ICI) 22 January 1953 (22.01.53)		(1-5, 7, 8, 12, 13, 18-19, 20, 22, 23)	X	US, 3951547 (CARDWELL et al) 20 April 1976 (20.04.76)		(1-4, 8, 12, 13, 20, 22, 23)	X	US, 4105192 (ISHIMATSU et al) 8 August 1978 (08.08.78)		(1-4, 7, 8, 13, 14, 16-18)	X	AU, 13626/65 (218185) (PETER SPEMCE & SONS) 24 May 1966 (24.05.66)		(1-5, 7, 8, 12, 13, 16, 17, 20, 22, 23)	X	AU, 25334/57 (219603) (SHELTON) 26 September 1957 (26.09.57)		(1-5, 7, 8, 11, 13-18, 20-24)	X	AU, 25003/54 (164613) (NRDC) 15 April 1954 (15.04.54)		(1-5, 7, 8, 11-24)	X	AU, 26401/54 (167668) (NATIONAL LEAD COMPANY) 10 June 1954 (10.06.54)		(1-5, 7, 8, 12, 13, 16-24)	X	AU, 16391/56 (212759) (UNION CARBIDE AND CARSON CORP) 15 November 1956 (15.11.56)		(2-8, 11, 12, 13)
Category	Number of Documents	Priority Documents	References in Documents																																										
X	AU, 2209/51 (155702) (TITAN COMPANY) 5 July 1961 (05.07.51)		(1-5, 7, 12, 13, 20, 21-24)																																										
X	AU, 4415/51 (152033) (TITAN COMPANY) 11 October 1951 (11.10.51)		(1-5, 7, 12, 13, 18, 19, 20, 22-24)																																										
X	AU, 14243/52 (162433) (ICI) 22 January 1953 (22.01.53)		(1-5, 7, 8, 12, 13, 18-19, 20, 22, 23)																																										
X	US, 3951547 (CARDWELL et al) 20 April 1976 (20.04.76)		(1-4, 8, 12, 13, 20, 22, 23)																																										
X	US, 4105192 (ISHIMATSU et al) 8 August 1978 (08.08.78)		(1-4, 7, 8, 13, 14, 16-18)																																										
X	AU, 13626/65 (218185) (PETER SPEMCE & SONS) 24 May 1966 (24.05.66)		(1-5, 7, 8, 12, 13, 16, 17, 20, 22, 23)																																										
X	AU, 25334/57 (219603) (SHELTON) 26 September 1957 (26.09.57)		(1-5, 7, 8, 11, 13-18, 20-24)																																										
X	AU, 25003/54 (164613) (NRDC) 15 April 1954 (15.04.54)		(1-5, 7, 8, 11-24)																																										
X	AU, 26401/54 (167668) (NATIONAL LEAD COMPANY) 10 June 1954 (10.06.54)		(1-5, 7, 8, 12, 13, 16-24)																																										
X	AU, 16391/56 (212759) (UNION CARBIDE AND CARSON CORP) 15 November 1956 (15.11.56)		(2-8, 11, 12, 13)																																										
<p>17. SIGNATURES</p> <p>Date of the report: 22 November 1985 (22.11.85)</p> <p>09 DECEMBER 1985 (09.12.85)</p> <p>Australian Patent Office</p>																																													

ANNEX TO THE INTERNATIONAL SEARCH REPORT ON
INTERNATIONAL APPLICATION NO. PCT/AU 85/00113

This Annex lists the known "A" publication level patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned international search report. The Australian Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information.

Patent Document Cited in Search Report		Patent Family Members			
US	4105192	FR	2300816	JP	51092711
US	3951647	DE	2252567	JP	48072017

END OF ANNEX